

Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de electrolitos sólidos para baterías de litio basados en ionogeles

Autor/es

Maximilian H. Schwarz Blanco

Director/es

Dr. Francisco Jose Fernandez Carretero
Dra. Reyes Mallada Viana

Universidad de Zaragoza / Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2019

Contenido

1.	Glosario	1
2.	Resumen	3
3.	La batería: conceptos previos	4
4.	Evolución de la batería	5
5.	Propuesta y objetivos	9
6.	Técnicas de caracterización electroquímica	11
6.1.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	11
6.2.	Cronoamperometría (CA)	13
6.3.	Voltametría cíclica (CV).....	15
6.4.	Ciclado galvanostático con potencial limitado (GCPL)	16
7.	Técnicas de caracterización fisicoquímica	18
7.1.	Reología	19
7.2.	Termogravimetría (TGA)	19
8.	Materiales	20
9.	Síntesis de ionogeles	23
10.	Caracterización.....	24
11.	Análisis de resultados	25
11.1.	Tipo de cátodo y su influencia.....	25
11.2.	Concentración de LiTFSI.....	26
11.3.	Temperatura	28
11.4.	Ratio A2:LI	29
11.5.	Geometría de la celda	30
12.	Conclusión	31
13.	Referencias	32
14.	Anexos.....	33

1. Glosario

A	Amperio
A2	Disolución precursora
Ar	Área del flujo iónico electrolítico
AC	Corriente alterna
BMPyr	1-Butil-1-Metilpirrolidinio
C	Capacitancia
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa
CA	Cronoamperometría
DC	Corriente continua
EW	Ventana electroquímica
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
EL	Electrolito
FTIR	Espectrofotometría infrarroja
GCPL	Ciclado galvanostático con potencial limitado
G'	Modulo elástico
G''	Módulo viscoso
GF	Fibra de vidrio
I	Intensidad
IG	Ionogel
I_{Li}	Intensidad en estado estacionario
I_+	Intensidad debida a los cationes
I_-	Intensidad debida a los aniones
$Im-$	Parte imaginaria
J	Julios
j	Número imaginario
kg	Kilogramos
L	Inductancia
LI	Líquido iónico
l	Espesor del electrolito
LiTFSI	Litio bis(trifluorometilosulfonil)imida
LMNO	$LiMn_xNi_yO_z$

LFP	LiFePO ₄
MPPyr	1-Propil-1-Metilpirrolidinio
PB	Pila botón
R _{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
R	Resistencia óhmica
R _s	Resistencia del electrolito
Re-	Parte real
R(s)	Señal entrada al sistema
S	Siemens
SS	Acero inoxidable
SW	Swagelok
T	Temperatura
TGA	Termogravimetría
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TMOS	Tetrametil ortosilicato
TFSI	(Trifluorometilsulfonil)imida
T(s)	Sistema
tLi ⁺	Número de transporte de litio
V	Voltios
VC	Voltametría cíclica
W	Potencia
Y(s)	Señal salida del sistema
Z _{eq}	Impedancia equivalente
Z _w	Impedancia de Warburg
Z _R	Impedancia resistiva
Z _C	Impedancia capacitiva
Z _L	Impedancia inductiva
ε _{catódica}	Eficiencia respecto del cátodo
ε _{C/D}	Eficiencia de la descarga respecto de la carga
Ω	Ohmios
σ	Conductividad
σ*	Coeficiente de Warburg
ω	Frecuencia

2. Resumen

El contenido de este documento se centrará como objetivo principal en el desarrollo de un electrolito híbrido, denominado ionogel, con gran repercusión actual gracias al equilibrado compromiso seguridad - funcionalidad que lleva consigo. Se les demanda que superen las propiedades funcionales características de una batería (densidad energética, durabilidad o ciclabilidad) determinadas por parámetros como la conductividad, número de transporte de litio o ventana electroquímica. Además, se les exige unas condiciones de seguridad (estabilidad térmica y resistencia mecánica, etc) y viabilidad, que también se comprobarán.

Varios parámetros y componentes se tienen en cuenta de principio a fin: se analizan las **condiciones de síntesis** de los ionogeles (temperatura y tiempo de gelificación), dos tipos de **líquidos iónicos** (BMPyr TFSI y MPPyr TFSI) como huéspedes, la influencia que ejerce una sal de litio (**LiTFSI**) sobre el desempeño del electrolito y el comportamiento de este frente a **temperaturas altas**. También se estudian las cualidades de los **cátodos** que mayoritariamente repercuten en el funcionamiento de una batería. Para este estudio se utilizan 2 cátodos comerciales (LMNO y LFP). Finalmente, se tienen en cuenta dos alternativas de **celdas de ensayo**: pilas botón y Swagelok, que serán decisivas en el desempeño de la batería.

Tras este estudio será posible ver, entre otras cosas, cómo unos componentes (que a priori parecían independientes entre sí), acabarán teniendo una estrecha relación mutua que incidirá significativamente en la funcionalidad de la batería.

3. La batería: conceptos previos

El objeto de estudio de este documento trata sobre el desarrollo de electrolitos sólidos basados en ionogeles para baterías de litio. Para ello, como prolegómeno es necesario explicar brevemente en qué consiste el elemento fundamental, **la batería eléctrica recargable**, ya que será un concepto recurrente durante toda la extensión de este trabajo. Así, la función principal de una batería se fundamenta en acumular energía, a través de unas reacciones químicas heterogéneas de oxidación-reducción en desequilibrio electroquímico, para poder suministrarla en un instante dado. El signo distintivo de algunas baterías es su capacidad de recarga, gracias al fenómeno de reversibilidad química, pudiéndose diferenciar entre baterías primarias (no recargables) y secundarias (recargables). Desde un punto de vista general, los componentes y sus respectivas funciones son los siguientes:

- **Ánodo.** Es un electrodo, generalmente en estado sólido, que se encuentran en contacto con un medio (electrolito) con el que interactuar. En este electrodo se lleva a cabo las reacciones de oxidación (pérdida de electrones) durante la descarga, adoptando así el signo negativo (-), mientras que, durante la carga, la reacción es de reducción (+) (tabla 1)
- **Cátodo.** Al igual que el ánodo, se trata de un electrodo generalmente en estado sólido en contacto con un medio. De forma contraria, durante la descarga se da una reducción (+) y una oxidación durante la carga (-) (tabla 1)
- **Electrolito.** Se trata de un medio, generalmente en estado líquido, en contacto con ambos electrodos, que actúa como medio de transporte de iones procedentes de las reacciones redox.
- **Colector de corriente.** Es un conector, generalmente metálico, necesario para conseguir el flujo de electrones (corriente eléctrica). Los electrones que se liberan en el ánodo durante la carga (oxidación) son transportados por el colector.

Tabla 1. Convenios para diferenciar la funcionalidad del ánodo y cátodo dependiendo del estado de carga o descarga

	Carga		Descarga	
Electrodo	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
Signo	+	-	-	+
Reacción	Reducción	Oxidación	Oxidación	Reducción

Por otro lado, desde un punto de vista conjunto, la dinámica de una batería es la siguiente: comienza con la **reacción redox** entre electrodo – electrolito gracias a un estado de desequilibrio electroquímico. Una vez se lleva a cabo la reacción, comienza simultáneamente la **transferencia de electrones** por el colector y el **transporte de iones** por el electrolito. Así, conforme se dan estos procesos, el sistema tenderá hacia un estado de equilibrio electroquímico, en el que la batería se considerará descargada.

4. Evolución de la batería

Durante la historia, las baterías han evolucionado a un ritmo marcado por unas crecientes necesidades de potencia, energía, durabilidad y seguridad que debían ser satisfechas. La búsqueda y diseño de materiales de alto valor energético o la optimización geométrica de las celdas son algunos de los parámetros de diseño que mayor cambio han sufrido cronológicamente. La trayectoria data de 1800, cuando Alessandro Volta escribió una carta indicando el esquema de su experimento, en el que apilaba alternativamente placas de cobre y zinc separados por una salmuera. Mas adelante, sería la batería de plomo – ácido (1859, Gastón Planté), primer sistema recargable basada en electrodos de plomo y un electrolito de ácido sulfúrico, seguido por las baterías Leclanché de zinc – carbono (1866) con nitrato de amonio como electrolito, y más adelante por las conocidas pilas alcalinas (1927, Lewis Urry), donde el ánodo (polvo de zinc) se encontraba disuelto en el medio electrolítico (solución de KOH), con unas geometrías ya muchos más desarrolladas en forma de espiral.

Paralelamente a estas necesidades energéticas, se fueron detectando diversos problemas atribuidos principalmente a posibles fugas del electrolito, separación de fases, crecimiento incontrolado de los electrodos o producción de cortocircuitos. Una de las soluciones se basó desde el principio en **gelificar** el electrolito de alguna manera: se utilizó AGM (*absorptive glass material*) para las baterías de plomo – ácido debido a una separación de fases en el electrolito por diferencia de densidades ^[1]; yeso blanco y óxido de zinc como gelificante en las pilas Leclanché para evitar fugas de electrolito ^[2]; CMC (carboximetilcelulosa) con el objetivo de aportar densidad al electrolito (KOH) y evitar la precipitación del ánodo en las pilas alcalinas ^[3].

Hoy en día, las baterías que mayor auge han alcanzado son las de Li-ion (figura 1), basadas en este elemento, cuya cualidad más apreciada es su elevado potencial de reducción ($3,05\text{ V}$ para $\text{Li(s)} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$, reacción principal de este estudio). La característica básica de estos sistemas es la transferencia de iones Li^+ desde el ánodo hasta el cátodo en descarga a través del electrolito. Sin embargo, esta ventaja conlleva un inconveniente: la alta y descontrolada reactividad del litio convierten a estas tecnologías en una opción muy arriesgada. El innumerable historial de casos de explosión y autoignición por sobrecalentamientos y cortocircuitos ha sido la causa principal de que gran parte de la investigación actual en baterías de litio se centre en aumentar su seguridad.

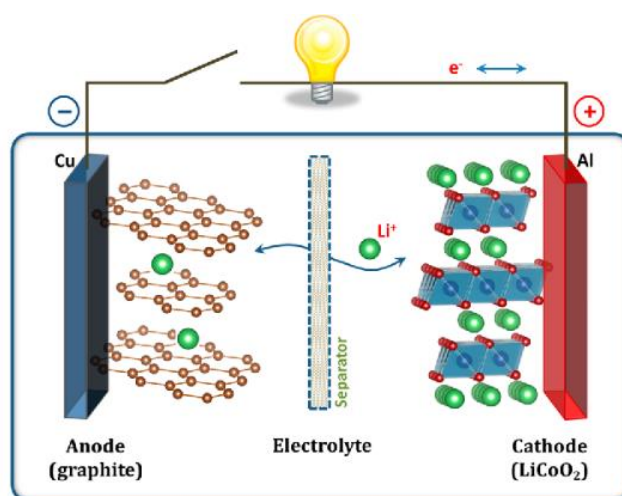
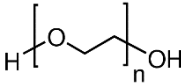
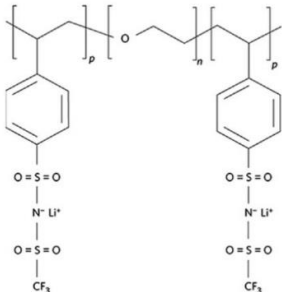
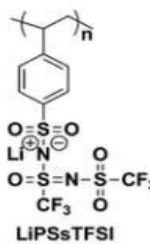
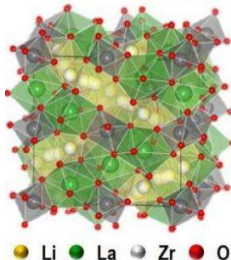
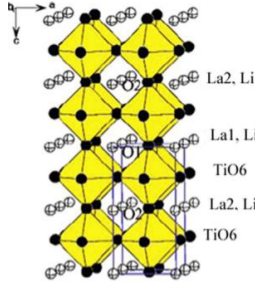


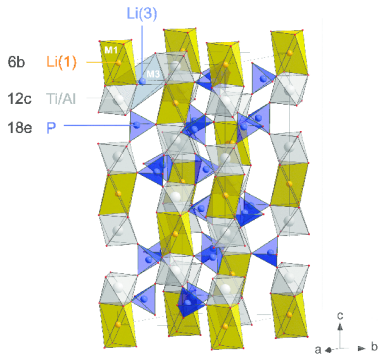
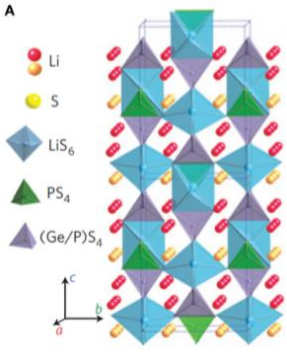
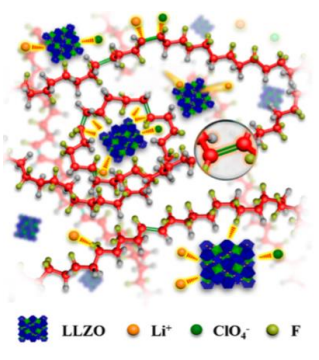
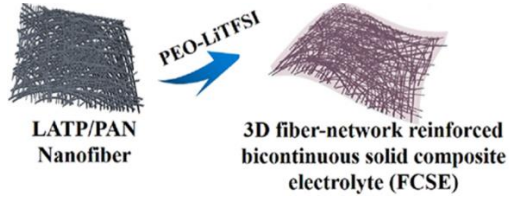
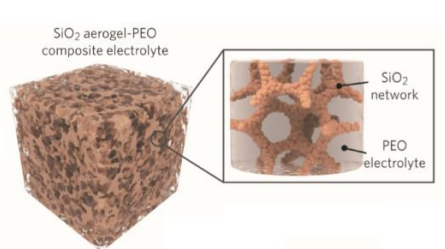
figura 1. Primera batería de litio ion patentada por Sony (1991, Japón) ^[4].

En la actualidad, principalmente se estudian dos formas de reducir estos riesgos:

1. La síntesis y diseño de **electrodos de** intercalación donde, a pesar de disminuir la energía almacenada, se obtiene un aumento en la seguridad (ánodos de grafito, ánodos basados en Si)
2. La viabilidad que supone utilizar **electrolitos sólidos**, con el fin de evitar el contacto entre electrodos, principal motivo de la formación de cortocircuitos.

Como es posible comprobar en el punto 2, la idea de solidificar o gelificar el electrolito permanece como una buena opción incluso en la actualidad. El objetivo de este documento se centrará en esta segunda alternativa, es decir, el estudio de materiales sólidos que actúen como electrolitos para baterías de litio. Es posible comprobar a través del estado del arte que la investigación en SSE's (electrolitos en estado sólido) está a la orden del día. En la tabla de la siguiente página se adjunta un resumen los más destacados, junto con algunos parámetros electroquímicos y fisicoquímicos de interés (conductividad, resistencia mecánica, ciclabilidad, ventana electroquímica, etc) que nos servirán más adelante para comparar con nuestros resultados.

Descripción	Material y componentes		Propiedades
Electrolitos poliméricos sólidos (SPEs)	Basado en poli óxido de etileno (PEO)		<ul style="list-style-type: none"> - Cristalización parcial y bajo grado de movilidad de las cadenas por debajo de 60°C - Conductividad baja ($\sigma = 10^{-7} - 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb})
	Copolímero polianiónico autoensamblado (Bouchet y otros, 2013 ^[5])		<ul style="list-style-type: none"> - Buenas propiedades mecánicas - Ventana electroquímica amplia (estabilidad en rango de 5V vs Li+/Li) - Alta conductividad ($\sigma = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 60°C) - Número de transporte de litio alto (tipo "single-ion")
	PSsTFSI ⁻ (sal) disuelta en una matriz de PEO (Ma y otros, 2016 ^[6])		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad alta ($\sigma = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 90°C) - $t\text{Li}^+$ alto (tipo "single-ion"; $t\text{Li}^+ = 0,91$)
Electrolitos inorgánicos sólidos (ISEs)	Garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad alta ($\sigma = 3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a temperatura ambiente). <ul style="list-style-type: none"> • Dopado con tantalio, $\sigma \approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb}. • Dopado con galio, $\sigma \approx 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb}. • Dopado con telurio, $\sigma \approx 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb}. - Buena estabilidad química frente ánodos de Li metálico
	Perovskite-type $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{A}_{(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ (A = vacante libre)		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad alta ($\sigma = 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, aunque la conductividad total se reduce a 10^{-5} por culpa de la resistencia en la frontera del grano) - Mala estabilidad frente a Li metálico (debido a la reducción de Ti^{4+} en contacto con este)

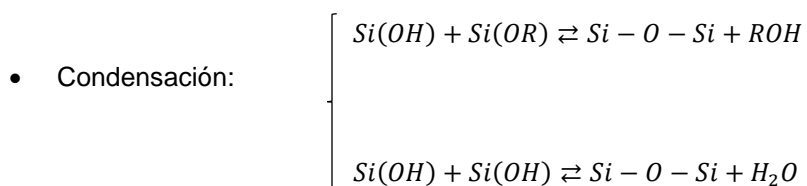
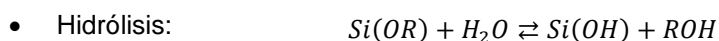
	<p>NASICON-type: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad alta ($\sigma \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb}, $\sigma_{\text{LATP}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ se alcanzó en una máxima) - Ventana electroquímica amplia (estable en un rango de 6V) - Buena estabilidad frente a la humedad del ambiente - Inestables frente a ánodos de Li metálico
	<p>LISICON-type (sulfurado): $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) (Kamaya y otros, 2011 ^[7])</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad muy elevada ($\sigma \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb}, más elevada que algunos electrolitos líquidos orgánicos) - Ventana electroquímica amplia (estable en un rango de 4V vs Li^+/Li. Sin embargo, poco estable frente a Li metálico incluso en voltajes bajos) - Formación de sulfuro de hidrogeno en contacto con la humedad
Rellenos de nanopartículas	<p>PVDF relleno con nanopartículas de $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$ (Zhang y otros, 2017 ^[8])</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad media/alta ($\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a T_{amb}) - Buenas propiedades mecánicas (módulo de Young de 30,8 MPa en muestras con un 10% de LLZTO) - Buena estabilidad térmica (degradación del PVDF a partir de 500 °C)
Rellenos de nanocables	<p>Base de PEO reforzado con fibra LATP/PAN (Fan y otros, 2018 ^[9])</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Buen transporte de litio ($t_{\text{Li}^+} = 0,32$) - Resistencia a tracción máxima de 10,72 MPa - Densidad de corriente de 0,3 mA.cm^{-2} durante 400 horas
Electrolitos con matriz cerámica	<p>Aerogel de SiO_2 relleno de PEO (Cui y otros, 2018 ^[10])</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Conductividad alta ($\sigma = 0,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ a 30°C) - Módulo de Young $\approx 0,43 \text{ GPa}$ - Ventana electroquímica amplia (estable en un rango de 4,4V) - $t_{\text{Li}^+} \approx 0,38$

5. Propuesta y objetivos

Dentro de los electrolitos sólidos, se propone un tipo de electrolito híbrido conocido como ionogel, una combinación de dos componentes primarios (un líquido iónico atrapado en los poros de una matriz) que forman un material coloidal, cuya fase dispersa es un líquido y su fase continua un sólido (figura2). Para comprender mejor este concepto, es necesario resumir brevemente en qué consiste cada uno de sus componentes básicos:

Los **líquidos iónicos** (LI) conforman la base por donde fluye la materia en el electrolito y permanecen atrapados en una matriz porosa. En general, están constituidos únicamente por cationes y aniones de carácter orgánico e inorgánico, respectivamente. Por definición, se consideran sales exclusivamente iónicas con un punto de fusión menor de 100 °C. Además, la relativa facilidad de manipulación de estos líquidos y la variedad existente de los iones que lo conforman permite poder diseñarlos libremente, ofreciendo la posibilidad de sintetizar líquidos iónicos con diferentes propiedades entre sí, lo que explica que la investigación en este campo sea tan amplia. El uso de los líquidos iónicos como materiales para electrolitos en sistemas electroquímicos se justifica completamente por sus buenas propiedades **térmicas** (la mayoría se mantienen en estado líquido hasta temperaturas de 200-300 °C a presión atmosférica, son estables hasta 400 °C y presentan temperaturas de transición vítrea bajas, etc) y de **transporte** (una elevada densidad de carga debido a la composición exclusiva de iones, lo que le confiere elevadas conductividades. Sin embargo, presentan altas viscosidades).

El LI se hospedará en una **matriz sólida**, sintetizada por el proceso sol-gel ^[11]. La característica principal de este método es la formación de un sólido a partir de la polimerización de unos compuestos en estado líquido. Dichos compuestos, denominados alcóxidos metálicos, están formados por un átomo metálico unido a un ligando orgánico con, por lo menos, un grupo alcóxido (los grupos alcoxi, como metoxi, •OCH₃, o etoxi, •OC₂H₅, se forman a partir de la separación de un protón del grupo hidroxilo de un alcohol, como metanol, CH₃OH, o etanol, C₂H₅OH). Los alcóxidos metálicos se caracterizan por ser susceptibles a ataques de nucleófilos, concretamente por el oxígeno del agua, que se ve atraído por la carga positiva del átomo metálico del alcóxido. Esto, junto con el electrón disponible del grupo alcoxi, es el mecanismo iniciador de la reacción de polimerización. Es por ello por lo que, para que se pueda llevar a cabo dicha reacción, es necesario la presencia de, al menos, un alcóxido metálico que actúe como precursor, y una molécula nucleófila, como por ejemplo el agua o un alcohol. Los precursores más comunes son el TMOS (tetrametil ortosilicato) y el TEOS (tetraetil ortosilicato) debido a la ramificación de la molécula (4 radicales libres), que facilita el ataque del nucleófilo por distintas zonas, contribuyendo a la ramificación y el buen desarrollo de líquido a sólido. De esta forma, las reacciones principales en el método sol-gel son la hidrólisis del agua y posterior condensación del alcohol y/o agua:



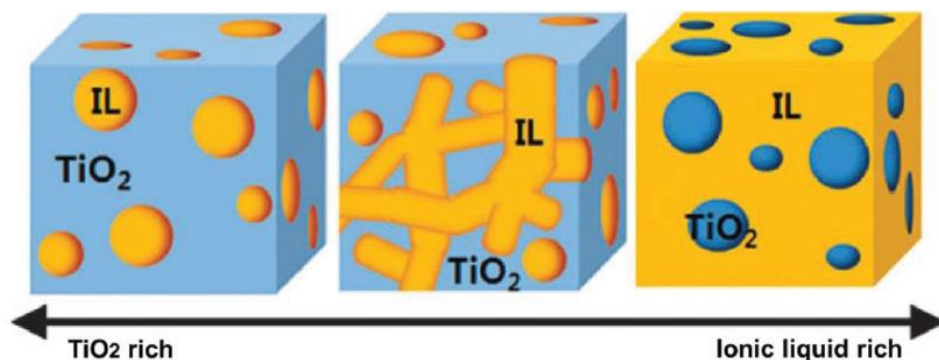


figura 2. Ionogel con diferentes ratios de líquido iónico y gelificante (matriz basada en TiO_2)^[12].

Hasta el momento se ha podido conocer y concretar dos ideas: el **objetivo** del trabajo es reducir o eliminar el riesgo asociado a cortocircuitos, fugas de electrolito o degradación por altas temperaturas dentro de una batería de litio. Como **solución**, se propone el desarrollo de un material híbrido, denominado ionogel, que presente buena estabilidad a altas temperaturas y que desempeñe la función de separador y electrolito simultáneamente. En este trabajo, se ha estudiado la síntesis de ionogel a partir de un precursor alcóxido órgano-inorgánico. Mediante la parte orgánica, se busca obtener un gel con cierta elasticidad que permita fabricar baterías flexibles. Como electrolitos, se han estudiado dos líquidos iónicos, ambos con excelentes propiedades como electrolito en baterías Li-ion ^[15]. Para comprobar la viabilidad de este material como electrolito, se someterá a una serie de ensayos que determinarán sus propiedades mecánicas y electroquímicas, los cuales se definen en la siguiente sección.

La figura 3 muestra las ventajas e inconvenientes de varios electrolitos distintos. Los IG's (representados por los electrolitos híbridos) presentan, a rasgos generales, relativamente elevadas conductividades, t_{Li^+} y una buena estabilidad térmica y ambiental. Sin embargo, la procesabilidad y el coste de estos electrolitos son los principales inconvenientes en su utilización.

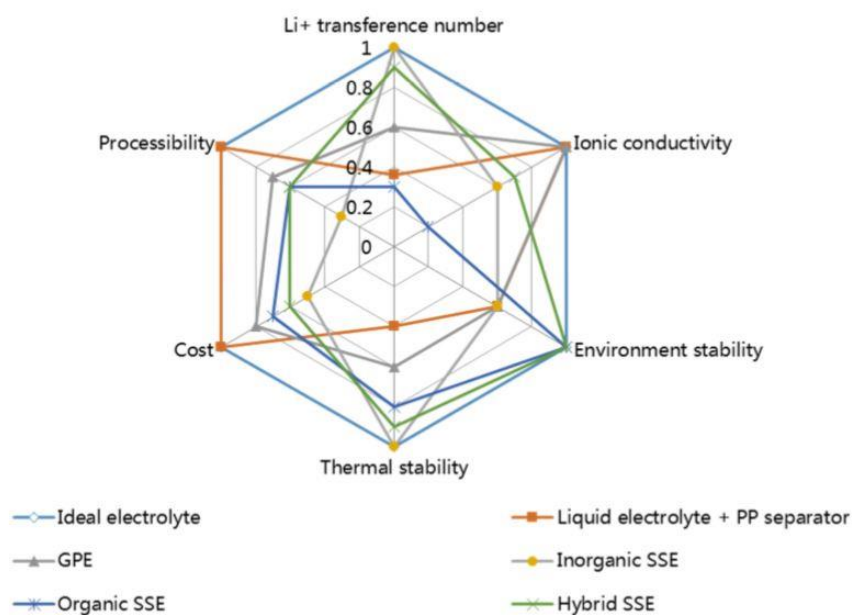


figura 3. Caracterización general de cinco electrolitos distintos según diferentes parámetros de interés.

6. Técnicas de caracterización electroquímica

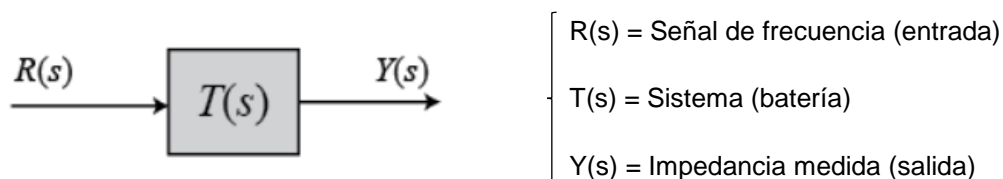
Todo electrolito ha de cumplir unos mínimos en las siguientes especificaciones:

1. Las propiedades del electrolito deben conferir unos valores de conductividad iónica (σ) altos si se quiere obtener un buen rendimiento de la batería (para medir la conductividad se emplea la espectroscopía de impedancia (EIS).
2. Una actividad elevada de los iones que participan en la reacción respecto de aquellos que no lo hacen (Esta actividad se determina mediante la medida del número de transporte de t_{Li^+}).
3. La estabilidad fisicoquímica de una batería se debe mantener en un rango mínimo de voltaje denominado ventana electroquímica. Mediante una voltametría cíclica es posible estudiar esta ventana (EW)
4. Debe ser capaz, en una batería, de proveer una energía suficiente al sistema que alimenta. Esta energía no solo debe ser elevada, sino que debe realizarse a un ritmo constante, duradero y sin sufrir irregularidades. Se determina la capacidad de la batería en ensayos de carga y descarga a distintas velocidades mediante el ciclado galvanostático con potencial limitado.

Para observar el comportamiento de los electrolitos desde estos puntos de vista, se ha definido un ensayo para cada una de las especificaciones mencionadas. Estos ensayos, que consisten en una o varias técnicas sucesivas, se basan en la aplicación de una señal (entrada) monitorizada y la observación de la respuesta (salida) que experimenta el sistema ante tal señal.

6.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se trata de una técnica muy rápida que muestra el espectro de impedancia característico de un sistema como respuesta de una señal AC de frecuencia variable, generalmente exponencial. A partir de los resultados experimentales es posible modelizar el comportamiento del sistema ensayado asimilándolo a un circuito equivalente compuesto por diferentes elementos. Es posible representar el comportamiento de una batería con los elementos típicos de un circuito eléctrico DC ya que esta puede experimentar estados superconductores (inductancia, $Z_L = j\omega L$), semiconductores (resistencia, $Z_R = R$) o aislantes (capacitancia, $Z_C = 1/j\omega C$). Por tanto, el espectro de impedancia nos permite recopilar información sobre el estado de la batería en cualquier instante.



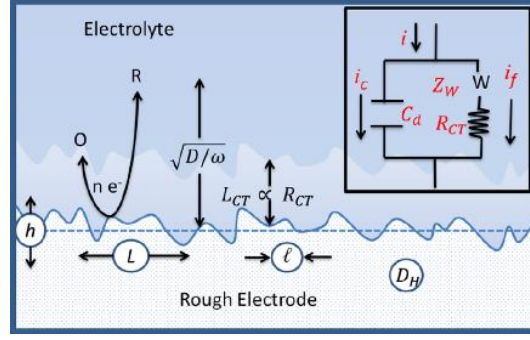


figura 4. Circuito Randles correspondiente a un proceso redox superficial.

Existen distintas formas de representar la impedancia equivalente, pero principalmente se tendrán en cuenta dos. El diagrama de **Nyquist** muestra la impedancia en sus partes real en abscisas e imaginaria en ordenadas y se utilizará principalmente a modo comparativo entre diferentes estados. Por otro lado, el diagrama de **Bode** representa la impedancia equivalente, la frecuencia y el ángulo de fase en un mismo gráfico, siendo utilizado para determinar la resistencia óhmica (cuando la impedancia tiende a ángulo de fase cero) y, a partir de esta, la conductividad del electrolito (2).

$$R_s = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} = \sigma \frac{l}{At} \quad (1)$$

{

l = longitud que atraviesa el flujo de iones (m)

At = Área transversal al flujo de iones (m^2)

σ = Conductividad del electrolito (inverso de la resistividad) ($S\text{cm}^{-1}$)

R_s = Resistencia del electrolito (Ω)

$$Re Z_{eq} = R_s + \frac{\sigma + \sqrt{\omega} R_{ct}}{\sqrt{\omega} (1 + 2\sigma\sqrt{\omega} C_{dl} + 2\sigma^2 \omega C_{dl}^2 + 2\sigma\omega^{3/2} C_{dl}^2 R_{ct} + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2)} \quad (2)$$

$$Im Z_{eq} = \frac{-\sigma - 2\sigma^2 \sqrt{\omega} C_{dl} - 2\sigma\omega C_{dl} R_{ct} - \omega^{3/2} C_{dl} R_{ct}^2}{\sqrt{\omega} (1 + 2\sigma\sqrt{\omega} C_{dl} + 2\sigma^2 \omega C_{dl}^2 + 2\sigma\omega^{3/2} C_{dl}^2 R_{ct} + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2)} \quad (3)$$

Un típico circuito equivalente aplicable a las baterías es el denominado circuito Randles (figura 4), cuyo estado puede describirse de la siguiente manera: la transferencia de iones en el seno del electrolito puede suponer la presencia de una resistencia óhmica, lo que corresponde a un elemento resistivo (R_s , electrolyte resistance). Además, la doble capa eléctrica formada en las inmediaciones del electrodo puede considerarse como un capacitor, ya que almacena cargas a causa de la polarización que sufren los iones por la acción del campo eléctrico. Este efecto se corresponde con un elemento capacitivo (C_{dl} , double layer capacitance). Paralelamente, en dicha

interfase se da la transferencia de carga a través de las reacciones de (factores determinantes son principalmente el potencial de los electrodos, la temperatura y la naturaleza de las reacciones redox), lo cual puede suponer la presencia de un elemento resistivo a la transferencia de carga (R_{ct} , *charge transfer resistance*). Por otra parte, en las cercanías del electrodo-electrolito y dependiendo de la microestructura del electrodo, los iones sufren dificultades para difundir y llegar. Esto supone la presencia de otro elemento típico llamado elemento de Warburg (Z_W).

A la vista de las expresiones real e imaginaria de la impedancia (2 y 3) es posible diferenciar las distintas partes de un diagrama Nyquist correspondiente a un circuito Randles (figura 5). A frecuencias bajas (μHz), $\text{Re}(Z) \approx R_s + \sigma$ y $\text{Im}(Z) \approx -\sigma$ (una línea de 45° a la derecha). Esta forma corresponde a la impedancia Warburg, Z_W (cuya impedancia es: $\sigma^*/\omega^{1/2} - \sigma^*/j\omega^{1/2}$). A frecuencias altas (MHz), $\text{Re}(Z) \approx R_s$ y $\text{Im}(Z) \approx 0$ (inmediaciones del extremo izquierdo del semicírculo con el eje de abscisas), correspondiente a la resistencia óhmica, R_s . Finalmente, conforme se reduce la frecuencia, se va definiendo el contorno del semicírculo correspondiente a la C_{dl} y R_{ct} .

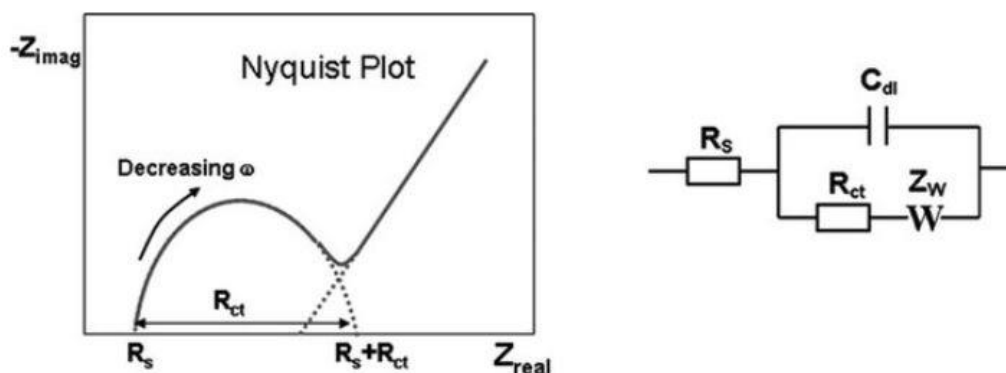


figura 5. Representación gráfica en un diagrama de Nyquist a través de la técnica EIS de un circuito Randles

6.2. Cronoamperometría (CA)

El objetivo de esta técnica es medir la respuesta del sistema a una polarización, de esta forma es posible determinar el número de transporte de Li^+ . Este número de transporte se define como la fracción de la corriente medida que corresponde al movimiento de los cationes Li^+ . Una forma de conocer la cantidad de iones en disolución y su movilidad es con una técnica cronoamperométrica, en la que, a través de la aplicación de una señal de voltaje constante, se mide y anota temporalmente los valores de intensidad dentro de la batería, cuyo valor será proporcional al número de iones en movimiento dentro del electrolito. Esta intensidad variará desde un estado transitorio hasta alcanzar un estado estacionario tras un tiempo prolongado. De esta forma, obtenemos una respuesta temporal de la intensidad medida en el electrolito. La intensidad de este modo medida será en los primeros instantes muy grande e irá progresivamente disminuyendo debido a que los cationes disueltos en el electrolito se polarizan (doble capa Helmholtz) depositándose sobre los electrodos. Finalmente, la intensidad medida será debido únicamente a la contribución de los iones implicados en el proceso redox, en este caso el Litio (Li^+) (gráficamente en figura 6b).

- $t \approx 0 \rightarrow$ La gran cantidad de iones disueltos en el electrolito comienzan a polarizarse (figura 7, arriba izq.). La intensidad medida experimenta un pico máximo que corresponde al movimiento de todos los iones ($i_+ + i_-$).
- $t > 0 \rightarrow$ Gran parte de los iones no involucrados en las reacciones redox se han polarizado y depositado parcialmente en las superficies de los electrodos (figura 7, abajo izq.). La intensidad medida comienza a decrecer.
- $t = \infty \rightarrow$ La intensidad descende y se mantiene en un valor fijo (figura 7 derecha) correspondiente al estado estacionario de la batería (i_{Li^+})

Con las hipótesis anteriores descritas, se define el número de transporte de litio (t_{Li^+}) como la razón entre la intensidad debida únicamente al litio y la intensidad debida al flujo de iones totales:

$$t_{Li^+} = \frac{i_{Li^+}}{i_+ + i_-} \quad (5)$$

La idea de la realización de este ensayo es comprobar que el electrolito provee un transporte exclusivamente de litio, es decir, que el t_{Li^+} sea lo más parecido a la unidad. Si un electrolito permite gran movilidad de iones (distintos a Li^+) significa que la capa formada por la polarización creará una elevada resistencia a la transferencia de carga, disminuyendo el rendimiento de la batería.

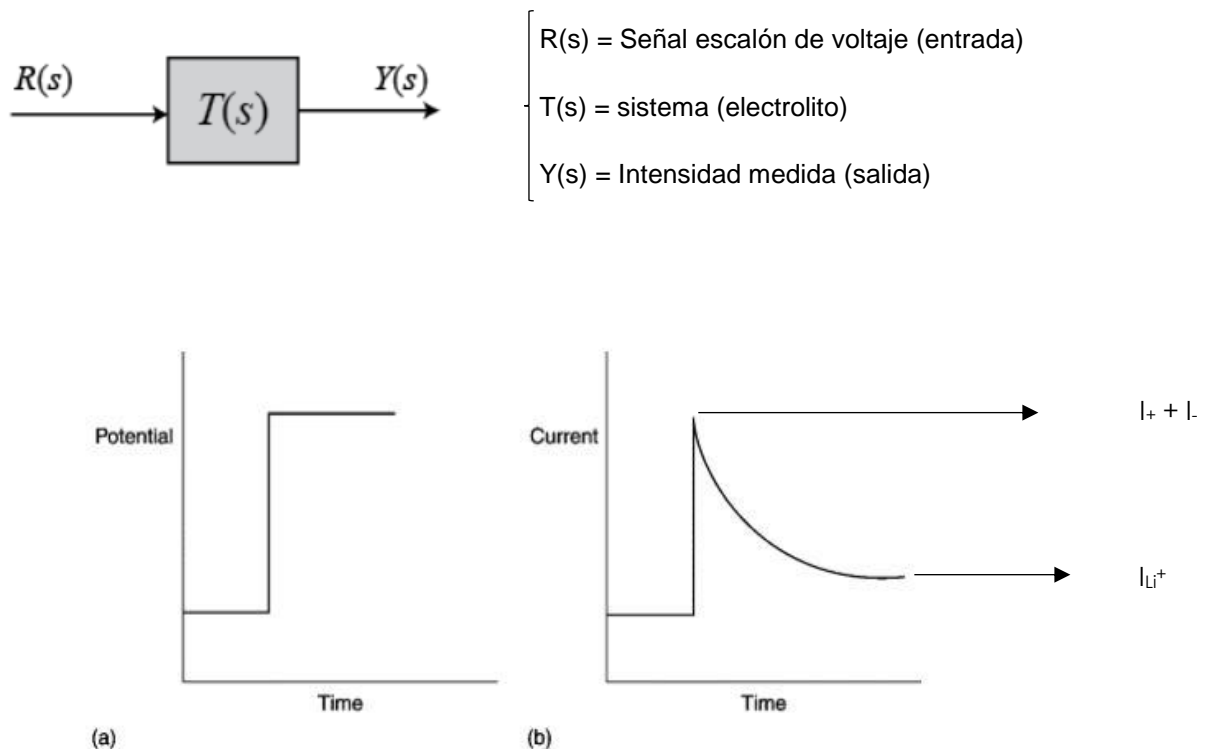


figura 6. Voltaje en escalón como entrada (a) y su respuesta, señalizándose la corriente pico inicial y la corriente estacionaria debida al Li^+ (b)

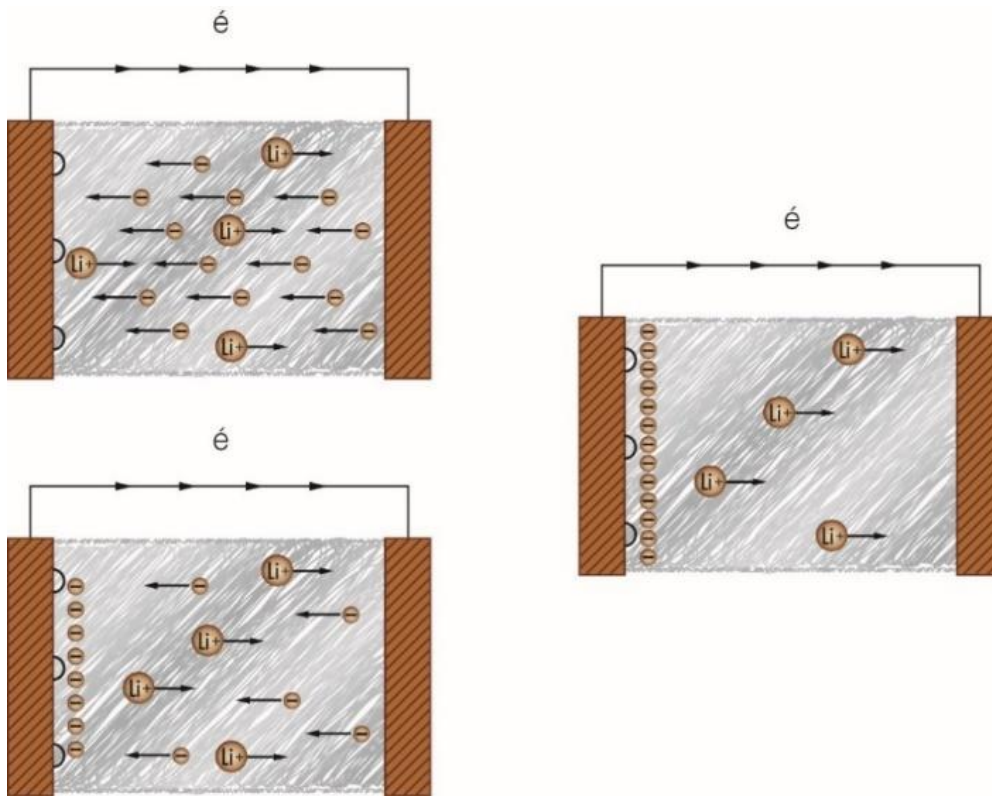
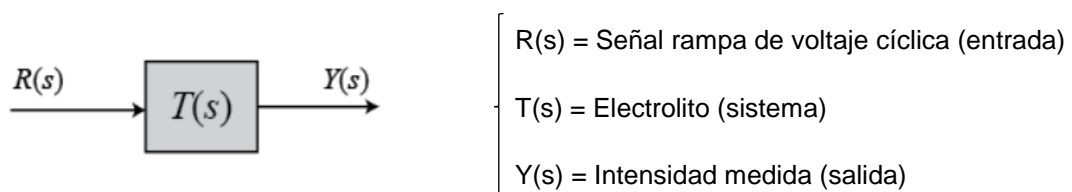


Figura 7. Dinámica de la polarización de iones en una batería. Movimiento general de iones (arriba izq.), movimiento moderado (abajo izq.) y movimiento debido únicamente a iones de Li^+ (derecha).

6.3. Voltametría cíclica (CV)

Un buen método para identificar la estabilidad del electrolito en un rango de voltaje es a través de una técnica electroquímica denominada voltametría cíclica (CV), donde se aplica una señal de entrada de voltaje en rampa al sistema. Se establece un rango de voltaje (0 - X voltios) y un ritmo de subida ($Y \text{ mV.s}^{-1}$) de forma que cuando llega al voltaje máximo, en este caso X voltios, comienza a decaer nuevamente hasta 0 al mismo ritmo. Y así durante un número de ciclos que se crea conveniente. La respuesta que se observa es la intensidad que experimenta el sistema en función de la entrada de voltaje. La forma que adopta generalmente una voltametría cíclica es la de un pájaro como la de la figura 8 (b).



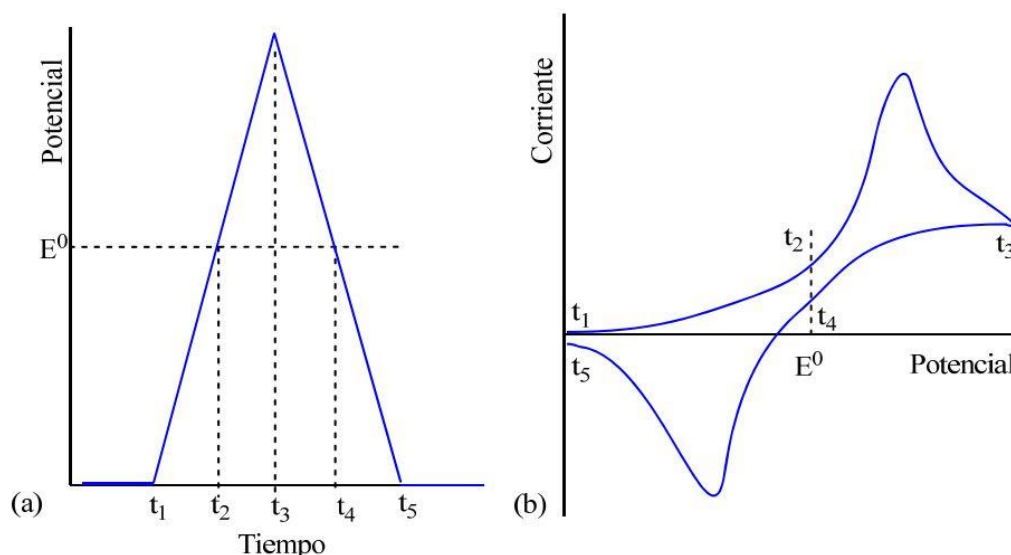


figura 8. Señal de voltaje en rampa cíclica de entrada (a) y la intensidad medida como respuesta (b)

Esta técnica se utiliza regularmente para determinar la denominada ventana electroquímica (EW), rango de voltaje en el cual ni se oxidan ni se reducen especies, es decir, el rango en el que el electrolito es inerte.

Es necesario destacar que la forma descrita en la figura 8 corresponde a una situación ideal, en la que la intensidad medida es debida exclusivamente a los fenómenos de transporte del electrolito (ley de Fick) y al equilibrio electrodo – electrolito (ecuación de Nernst). Sin embargo, como se verá más adelante, esta situación se aleja de la idealidad para el caso de los ionogeles. Al fin y al cabo, no interesa tanto conocer qué pasa en el interior del electrolito, sino saber que la aparición de muchos picos, sea cual sea la razón, representa una inestabilidad.

6.4. Ciclado galvanostático con potencial limitado (GCPL)

Con el objetivo de comprobar la funcionalidad de un electrolito junto con el resto de los componentes que conforman la batería, se hará uso de una técnica que consiste en simular el desempeño de una batería en carga y en descarga a distintas velocidades. Para ello, se medirá temporalmente el potencial de la pila como respuesta a una señal de entrada de intensidad constante (modo galvanostático, en azul en figura 9). Dicha señal de intensidad estará predefinida por la C_{rate} , una notación muy común que representa la intensidad necesaria para descargar completamente el sistema en un tiempo determinado. Se define C como la densidad de corriente necesaria para cargar o descargar la batería en 1 hora. Procediendo así, 1C representa la intensidad necesaria para descargar en una hora, 2C para descargar en media hora, 5C equivale a 12 minutos, 0.1C a 10 horas, etc. Además, es también posible definir el número de ciclos que se quiere realizar, siendo necesario especificar el voltaje de corte superior e inferior (potencial limitado), que vendrá determinado por el tipo de cátodo utilizado en el montaje de la batería.

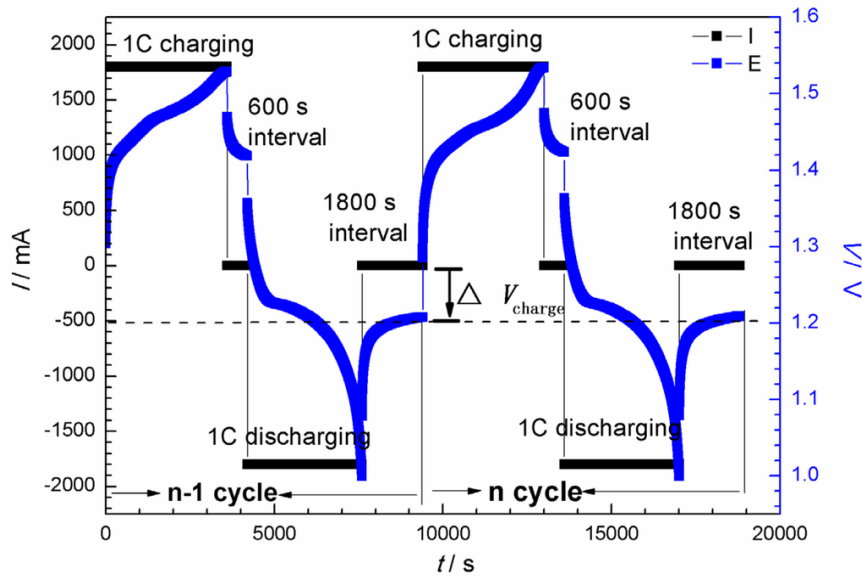
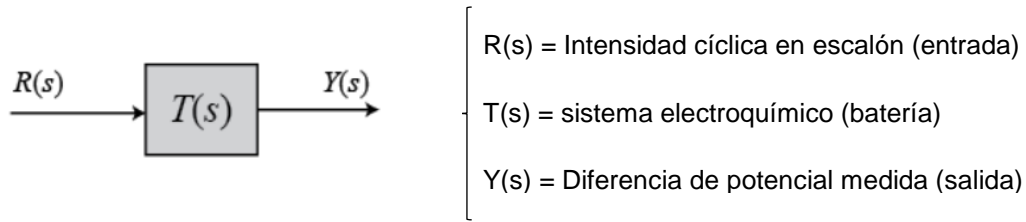


figura 9. Gráfico característico de un ensayo de GCPL. Intensidad en escalón (negro) como entrada y diferencia de potencial medida (azul) como salida.

Son muchos los parámetros característicos que se puede obtener con esta técnica. Por ejemplo, los de mayor interés son la capacidad (mAh), la energía (J o J kg^{-1}) y la potencia (W). Por definición, la potencia eléctrica es $P(W) = I(A) \cdot E(V)$, por tanto, es posible escribir una expresión para la energía eléctrica (J) si tenemos en cuenta la capacidad energética (Ah) en lugar de la intensidad (A), de forma que, si representamos gráficamente el potencial $E(V)$ frente a la capacidad (Ah), el área bajo la curva es igual a la energía total suministrada. Este concepto es útil a la hora de calcular la eficiencia energética de la batería (6), cuyo valor viene dado por la ratio entre el área bajo la curva de descarga (figura 10, naranja) y la de carga (figura 10, amarillo).

$$\varepsilon_{C/D} = \frac{E_{\text{descarga}}}{E_{\text{carga}}} \times 100 \quad (6)$$

$$C_{\text{teórica}} = X \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \text{cm}^2 \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} Y \frac{\text{mol}}{\text{g}} \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol}} \quad (7)$$

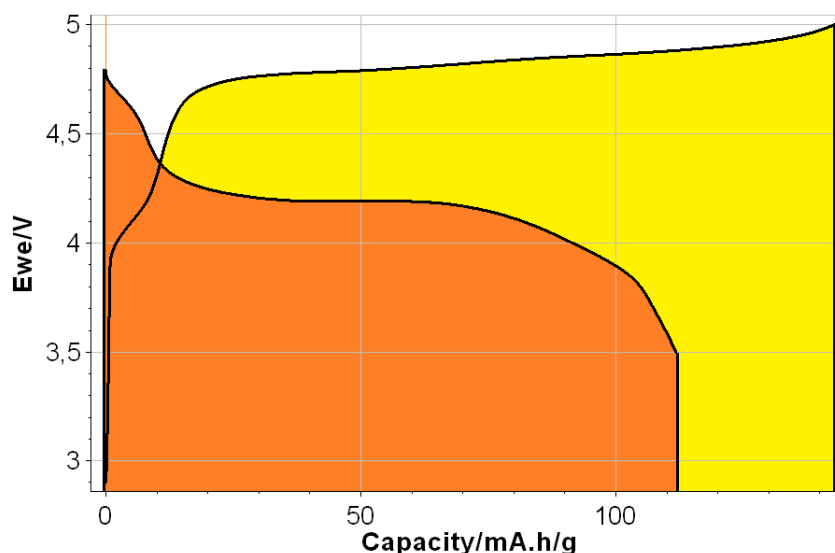


figura 10. El área bajo la curva de carga (amarillo) y el área bajo la curva de descarga (naranja) representa la energía total suministrada en cada uno de dichos estados.

Otra forma de caracterizar la eficiencia de la batería es respecto de la materia activa del cátodo. La capacidad obtenida en un ensayo de ciclado es posible compararla con la capacidad teórica del cátodo utilizado, calculado a partir de la cantidad de materia activa (7), dato facilitado por los fabricantes de cátodos, obteniendo así la expresión para la denominada eficiencia catódica (8).

$$\varepsilon_{catódica} = \frac{C_{real}}{C_{teórica}} \times 100 \quad (8)$$

En definitiva, lo que se pide a una batería es que muestre, tanto en carga como en descarga, un voltaje elevado, constante y llano, es decir, sin sufrir inestabilidades. Por otro lado, para una simulación realista es recomendable realizar el ensayo con diferentes C_{rate} . Lo común es que a intensidades altas se reduzca la capacidad, siendo este un efecto inherente a la propia naturaleza de la batería.

7. Técnicas de caracterización fisicoquímica

Para el análisis de las propiedades intrínsecas del electrolito, se utilizaron 2 ensayos de caracterización fisicoquímica:

1. Ensayos de reología, con el objetivo principal de determinar las condiciones óptimas de síntesis del ionogel (temperatura y tiempo de gelificación).
2. Ensayos termogravimétricos, con la intención de conocer el comportamiento y la respuesta de los ionogeles frente a las altas temperaturas. Además, sirve para conocer si se dan cambios estructurales y cuál es la temperatura a la que se da dicho cambio.

7.1. Reología

Se habló con anterioridad de que el proceso sol-gel trata de una o varias reacciones de polimerización, desde un estado inicial líquido, hasta un estado final sólido, con la ayuda de un iniciador térmico con una energía de activación lo suficientemente baja como para aligerar el proceso de síntesis. De este modo, la evolución de los materiales sintetizados por sol-gel se pueden describir por dos parámetros fundamentalmente: la **viscosidad** y la **elasticidad** (viscoelasticidad).

En estos ensayos, se añade la muestra a un plato rotatorio donde se medirá la respuesta según se almacene o disipe energía. Durante el experimento, se consideran los denominados **módulos**, medidos en unidades de presión o tensión (pascales generalmente).

- Cuando el material es un líquido viscoso, el módulo de pérdidas (G'') prevalecerá sobre el de almacenamiento (G')
- Cuando el material se solidifica, el módulo de pérdidas (G'') quedará por debajo del módulo de almacenamiento (G')

Es posible programar distintas señales con la intención de observar cómo varía la viscoelasticidad en función de estas. En el caso de los IG's será de interés medirla en función de T y t .

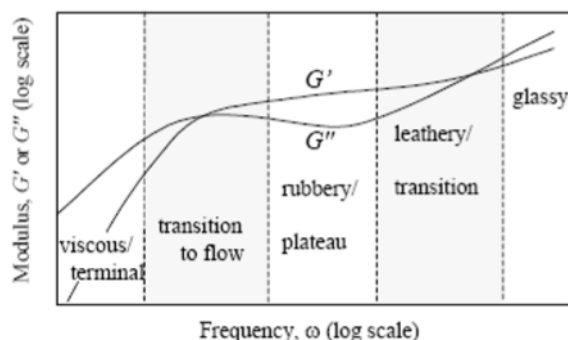


figura 11. Diagrama típico obtenido durante un ensayo de reología. En ordenadas se miden los módulos (G' y G''). En abscisas puede medirse parámetros que permitan la variación de los módulos (T , t , ω , etc)^[17].

7.2. Termogravimetría (TGA)

En una termogravimetría (TGA), se utiliza una cápsula para encerrar la muestra y se somete a una rampa de temperatura ($X\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$). La respuesta que se obtiene del sistema es el porcentaje de pérdida de peso (respecto del inicial) de la muestra analizada. Así, se visualiza la pérdida de peso en función del tiempo (y T simultáneamente). Es común, cuando se analiza una mezcla de componentes/compuestos, visualizar también la derivada de la pérdida de peso respecto del tiempo ($d\%/dt$, se representará como un mínimo en el diagrama), para así poder observar en detalle los puntos de inflexión correspondientes a la pérdida de peso de un compuesto concreto.

Desde el punto de vista de los IG's, este análisis es útil para comprobar que la estructura resultante de la síntesis se mantiene como debería (la TGA muestra el punto de ebullición o degradación) o también para determinar la estabilidad térmica de estos materiales (cualidad importante para aplicaciones que funcionan a T altas).

8. Materiales

Durante la práctica se ha hecho uso de una larga lista de materiales indispensables dentro de un laboratorio de electroquímica. Para la preparación del electrolito, se utilizaron: dos LI's, uno de ellos compuesto por el catión 1-butil-1-metilpirrolidinio (BMPyr⁺) y otro por 1-propil-1-metilpirrolidinio (MPPyr⁺), ambos con (trifluorosulfonil)imida (TFSI⁻) como anión. Muchos autores reportan la efectividad de estos líquidos iónicos como electrolitos, con elevadas conductividades y amplia ventana electroquímica ^[15]. Además, se hizo uso de una sal de litio (LiTFSI) previamente deshidratada en un horno de vacío. El proveedor fue *Sigma Aldrich (Merck)*. Para el caso de los ionogeles, también se utilizó una solución precursora sol-gel sintetizada en *Tecnalia* compuesta por un precursor inorgánico (tetraetilortosilicato o TEOS), un precursor orgánico (dimetilacrilato de etilenglicol o EGDMA) como iniciador térmico de la reacción sol-gel y un precursor híbrido (3-trimetoxisilil propil metacrilato). La preparación de muestras con litio se llevó a cabo en una cámara de guantes en atmósfera controlada debido a la alta reactividad de este elemento en presencia de agua ($\text{Li(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\text{(g)}$) y su facilidad de oxidación en presencia de aire ($\text{Li(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2$). En la ilustración 2 (derecha) se muestra la capa de óxido que se forma al mínimo contacto con aire. Los ensayos electroquímicos se ensayaron tanto en celdas tipo botón (ensamblado manual con una prensa hidráulica a 50 kgcm⁻²) como en *Swagelok*. Para los ensayos de ciclado, se utilizaron cátodos de LMNO (*Custom Cells* y *NEI*), LMNO-LATP (*NEI*), LMNO de baja densidad (*NEI*) y LFP. Los ensayos electroquímicos se realizaron a través de un potencióstato de múltiples canales (*Bio-Logic*) y un software de ordenador (*EC-Lab*) para el diseño de los experimentos y visualización de los resultados. Para los ensayos fisicoquímicos se hizo uso de un reómetro rotacional (*Thermo Haake Scientific*, modelo *RS6000* con geometría de platos paralelos) para ensayos de reología y una *termobalanza TG-DTA92* para el análisis termogravimétrico. Por último, cabe mencionar la utilización de material de laboratorio (micropipetas, viales, vidrios de reloj, guantes, placa agitadora) de mecanizado (sacabocados, prensa hidráulica, martillos, pinzas) y de medición (calibre). A través de la tabla 2 se muestran más detalladamente los materiales mencionados.

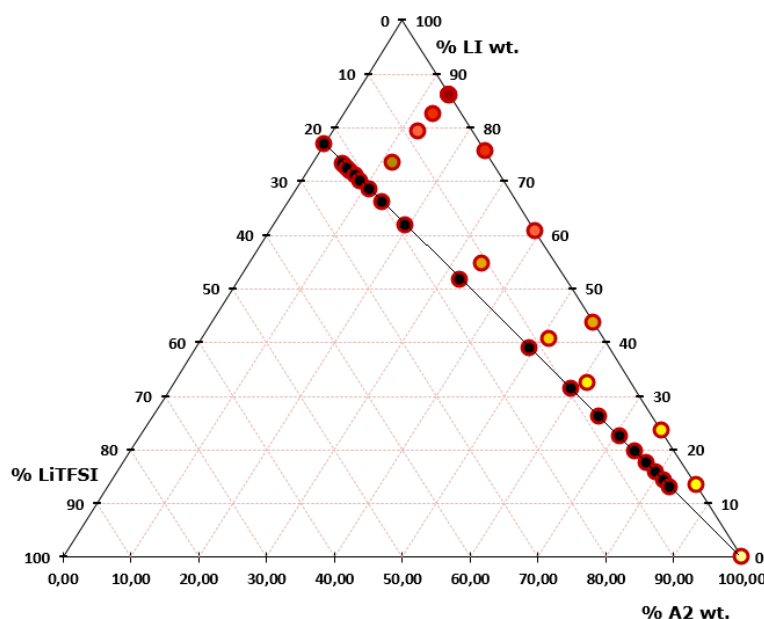
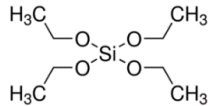
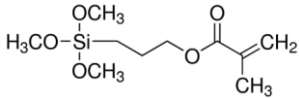
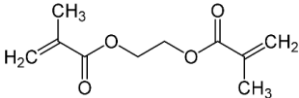
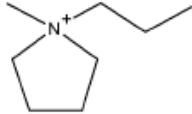
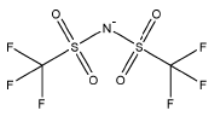
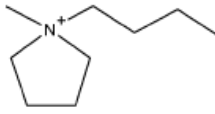
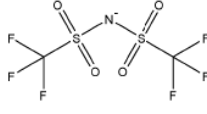








Figura 12. Diagrama ternario de la composición en porcentaje en peso del ionogel. Puntos negros: límite de solubilidad de LiTFSI en el LI. Orden decreciente de resistencia mecánica: Amarillo > Rojo

Tabla 2. Recursos y materiales utilizados durante la práctica

Recurso	Características	Imagen/esquema
Matriz sol-gel (sintetizada en <i>Tecnalia</i>) (a)	Componentes en disolución: <ul style="list-style-type: none"> • TEOS (precursor inorgánico) • 3-trimetoxisilil propil metacrilato (precursor híbrido) • Dimetilacrilato de etilenglicol (precursor orgánico) 	Tetraetil ortosilicato 
		3-trimetoxisilil propil metacrilato 
		Dimetilacrilato de etilenglicol 
1-Propil-1-Metilpirrolidinio bis(trifluorosulfonil)imida (b)	Propiedades y características: <ul style="list-style-type: none"> • 99,5% de pureza • PM = 422,41 g/mol • Carácter hidrófobo • Punto de fusión = -6°C • Viscosidad = 84,33 cP (a 25°C) • T_{degradación} = 360 °C 	 
1-Butil-1-Metilpirrolidinio bis(trifluorosulfonil)imida (c)	Propiedades y características: <ul style="list-style-type: none"> • 99,9% de pureza • PM = 408,4 g/mol • Carácter hidrófobo • Punto de fusión = 12°C • Viscosidad = 71,23 cP (a 25°C) • T_{degradación} = 417 °C 	 
Cátodo (LMNO y LFP) y ánodo (Li metálico puro). Provisto por <i>NEI corporation</i> (d)	Cátodos: <ul style="list-style-type: none"> • LMNO (NEI) de baja carga (4,51 mgcm⁻²) • LMNO (NEI) (15,8 mgcm⁻²) • LMNO-LATP (NEI) (15,6 mgcm⁻²) • LMNO (Custom Cells) (15,7 mgcm⁻²) • PM = 182,68 g/mol Ánodo: <ul style="list-style-type: none"> • Litio metálico puro • 6,94 g/mol 	

Cámara de guantes en atmósfera controlada (e)	Parámetros y características: <ul style="list-style-type: none"> ~ 2 ppm H₂O ~ 0,5 ppm O₂ Cámara de vacío Control de presión con argón 			
Pilas botón (estructura básica) (f)	Componentes y características: <ul style="list-style-type: none"> Armazón CR2032 (+/-) de 2mm de diámetro Resorte Colector de SS Separador fibra de vidrio (GF) Gran capacidad de sellado (más apropiadas para líquidos) 			
Celdas Swagelok (estructura básica) (g)	Características: <ul style="list-style-type: none"> Electrodos colectores de SS Tubo hueco (0,8 y 1 mm diámetro interior y exterior respectivamente) Junta roscada Presentan ligera holgura en su ensamblaje (más apropiados para electrolitos sólidos) 			
EC-Lab + Potenciostato de múltiples canales (Bio Logic) (h)	Características: <ul style="list-style-type: none"> Software EC-Lab conectado 16 canales (2 de ellos capaces de generar señales AC) Conectores para cada canal 			
Equipos para la caracterización fisicoquímica.	Termobalanza TG-DTA92 	Reómetro Thermo Haake Scientific RS 6000 	Prensa hidráulica Gelon 	

9. Síntesis de ionogeles

La síntesis de ionogeles se realiza dentro de un vial, disolviéndose una cantidad determinada de LiTFSI en un volumen de LI, siempre en el interior de la cámara de guantes para evitar la hidratación de la sal. Se determinó que la cantidad máxima de sal que es posible solubilizar en ambos LI's a 25 °C es aproximadamente de 1,5 M. Se deja agitando la mezcla entre 10 y 30 minutos en una placa agitadora. Después, en función de la consistencia (marcada por la ratio A2:LI) que se desee obtener en el ionogel, se tomará un volumen de solución precursora (A2) y se añadirá a la disolución anterior, dejando la mezcla resultante agitando otros 5 – 10 minutos para homogeneizar antes de introducirlo en el horno. Es necesario matizar la importancia que tiene sintetizar las muestras en este orden, ya que la sal debe ir disuelta en el LI y no en la solución A2. En el diagrama ternario de la figura 12 se representa la línea de solubilidad máxima para la síntesis de ionogeles.

Por otro lado, con los ensayos de reología se determinaron las condiciones óptimas de síntesis (T y t_{gel}). Se ensayaron varias muestras con diferentes ratios A2:LI (1:1, 1:2, 1:3 y 1:5). En un primer barrido (60 °C durante 1 hora, figura 14 anexos), el módulo viscoso (G'') prevalece sobre el módulo elástico (G') en las muestras 1:2, 1:3 y 1:5, a excepción de la muestra 1:1, cuyos módulos se entrecruzan al cabo de 10 minutos. En el siguiente barrido (figura 15 anexos), 60 – 120 °C a un ritmo de 2 °Cmin⁻¹, se observa un entrecruzamiento de los módulos a una temperatura de 60 °C (1:2), 61 °C (1:3) y 79 °C (1:5). Finalmente, el tercer barrido (figura 16 anexos) muestra cómo se mantienen todos los módulos elásticos casi paralelos (ha gelificado completamente), mientras que los módulos viscosos presentan bastante ruido debido a que la estructura del gel está prácticamente formada. Con los anteriores resultados puestos en consideración, se establecieron las condiciones de síntesis de los ionogeles a 60 °C durante 1 hora y 120 °C durante 2 horas a presión atmosférica.

La ilustración 9 muestra el aspecto de diversas muestras de ionogeles con distintas ratios A2:LI ya sintetizadas por el proceso sol-gel. A simple vista, se descartaron las muestras de 10:1 y 5:1 (sin tener en cuenta las muestras de los extremos, A2 puro y LI puro) por presentar una estructura quebradiza y fragmentada.

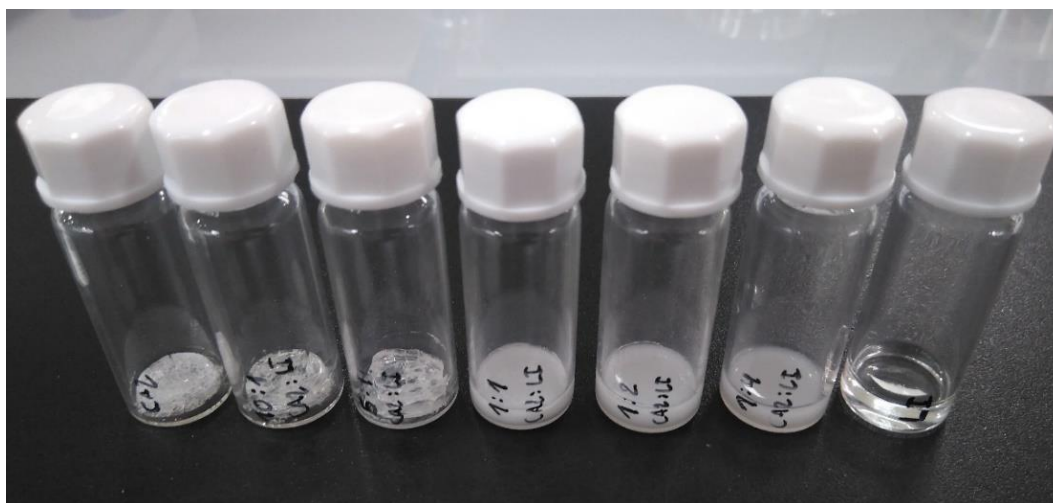


Ilustración 1. Ionogeles preparados según la relación A2:LI. De izquierda a derecha: A2 puro - 10:1 - 5:1 - 1:1 - 1:2 - 1:4 - LI puro

10. Caracterización

Como el objetivo de este trabajo es el desarrollo de electrolitos sólidos, se analizarán los parámetros característicos de un electrolito. Desde el punto de vista electroquímico, el electrolito deberá superar ciertos valores de conductividad (σ) a través de la técnica EIS, número de transporte de litio (t_{Li^+}) determinado a partir de la técnica CA, ventana electroquímica (EW) a partir de la VC y ciclado (que, combinado con otros elementos, ofrecerá valores típicos de capacidad, rendimientos, etc) a partir de la técnica de GCPL. Por otro lado, deberán presentar unas características fisicoquímicas tales como resistencia a temperaturas elevadas o carácter inerte durante la síntesis. Estos parámetros son analizados con diversas técnicas (como TGA) explicadas en las secciones anteriores. Además, las propiedades mecánicas (elasticidad, resistencia mecánica) se determinarán directamente ensamblándolo en pila botón a través de una prensa hidráulica con una presión de trabajo de 50 kgcm^{-2} .

Para la caracterización electroquímica de las muestras (tanto de los LI's como los IG's) se configurarán las técnicas de la siguiente manera:

- Conductividad (EIS). La estructura de la muestra es [SS|GF+EL|SS] y se hace pasar una señal sinusoidal de voltaje de 20 mV de amplitud y frecuencia decreciente desde 1 MHz hasta 0,1 Hz. Se anotan un total de 43 valores de impedancia.
- Número de transporte de litio (CA). La estructura de la muestra es [Li|GF+EL|Li], aplicándose una señal de voltaje de 0,01 V en escalón durante ≈ 30 minutos. Además, a modo de complemento, se medirá el espectro de impedancias antes y después del ensayo.
- Ventana electroquímica (VC). La estructura de la muestra es [Li|GF+EL|SS], aplicando una señal de voltaje de 0 – 5 V con una velocidad de 100 mVs^{-1} durante 3 ciclos consecutivos.
- Ciclado (GCPL). La estructura de la muestra es [Li|GF+EL|Cát] y se aplicó una señal de intensidad constante a C/10 y C/20 durante 5 ciclos. Los voltajes de corte se indicarán en función del cátodo que se vaya a utilizar.

Para pila botón, la muestra se prepara ensamblando el separador (20 mm) entre un ánodo de litio de 14 mm de diámetro y un cátodo de 13 mm de diámetro (para el caso del ciclado), siendo el espesor el correspondiente a las dimensiones del separador de GF ($\approx 1 \text{ mm}$). Por otro lado, para las celdas Swagelok, utilizadas principalmente para el ensamblaje de ionogeles, las dimensiones de ambos electrodos son de 6 mm de diámetro y el espesor varía en función del volumen añadido con la pipeta.

Por otro lado, la caracterización fisicoquímica consta de las siguientes configuraciones:

- Termogravimetría (TGA). Se realiza sobre la muestra únicamente de electrolito. Programa en atmósfera inerte con un calentamiento desde 20 – 1000 °C a una velocidad de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

11. Análisis de resultados

Se va a analizar los resultados obtenidos (tablas 3 y 4 de anexos) a partir de los distintos factores que se han ido teniendo en cuenta a lo largo de la práctica. Estos son:

- Tipo de cátodo y su influencia
- Concentración de LiTFSI
- Temperatura de trabajo
- Ratio A2:LI
- Geometría de la celda

11.1. Tipo de cátodo y su influencia

Para comenzar, se determinó el comportamiento de los cátodos con electrolitos líquidos. En primer lugar, se montó una pila botón con electrolito convencional (1M LiPF₆ en EC/DMC, *Sigma Aldrich*) y a continuación se reemplazó este electrolito por LiTFSI disuelto en los dos líquidos iónicos estudiados, BMPyr TFSI y MPPyr TFSI. De esta manera, se obtiene el máximo rendimiento que es posible alcanzar ambos líquidos iónicos. Se ciclaron MPPyr TFSI y BMPyr TFSI en pila botón, con cátodos de 12 mm de diámetro y con un 10 % en peso de LiTFSI, cuyos resultados nos permitieron descartar al BMPyr TFSI como LI. Para distintos cátodos (figura 12) se puede observar cómo el MPPyr TFSI experimenta una capacidad de descarga mayor que el BMPyr TFSI en casi todos los ciclos a C/20, además de presentar un crecimiento para los cátodos de *NEI Corporation*. Además, el perfil trazado durante el ciclado del MPPyr TFSI es más plano (figura 8 de anexos), lo cual resulta en una mayor eficiencia carga/descarga ($\epsilon_{C/D}$). Por otra parte, en C/10 la tendencia es parecida para ambos LI's, siendo indiferente la elección de uno u otro.

En cuanto a la acción del tipo de **cátodo**, el LMNO y LMNO-LATP (*NEI Corporation*) presentan unos resultados significativamente mayores (capacidades máximas de 2,34 y 2,3 mAh respectivamente) que el LFP y LMNO de *Custom Cells*. Se piensa que la caída drástica en la capacidad obtenida con CC's se debe a un exceso de compresión del cátodo en el proceso de fabricación, convirtiéndolo en un material inadecuado para este uso. Por otro lado, las capacidades tan bajas del LFP se deben, posiblemente, al estrecho rango de voltaje de corte (2,5 – 3,8 V) o bien a un exceso de compactación del cátodo, inactivando la parte activa del mismo. J. Shim demuestra la reducción de la eficacia en cátodos progresivamente más comprimidos ^[14] (ver figura 7 anexos). Además, a diferencia de EC/DMC, los LI's son muy viscosos y la penetrabilidad del líquido en los poros de electrodos muy compactos se dificulta más aún. A partir de los resultados anteriores, considerando conveniente el uso de cátodos con menor grado de calandrado, se ensayó un último cátodo de LMNO (*NEI*) de baja parte activa (4,51 mgcm⁻²) pero con una superficie muy dispersa. A pesar de la baja carga, presenta eficiencias catódicas muy altas (tabla 4 de anexos), lo que significa que durante el ciclado se transporta un mayor porcentaje de la materia activa del electrodo en comparación con los demás cátodos. Además, mantiene unas capacidades constantes conforme aumenta el número de ciclos y, más aún, este cátodo experimenta una mejoría de capacidad en C/10 respecto de C/20 para MPPyr 0,75 M (0,57 y 0,50 mAh respectivamente. Ver figura 12), lo cual, aparentemente, adecúa este electrolito para aplicaciones que requieren una potencia relativamente elevada.

A partir de aquí, se utilizó LMNO de baja carga para los ionogeles. Aparentemente, el IG tiende a gelificar moviéndose con cierta afinidad hacia los extremos cuando se usan moldes para pila botón (ver ilustración 2, centro). De este modo, debido a la dificultad para ensamblar el IG's en

pilas botón, el ciclado, al igual que el resto de los ensayos, se llevó a cabo en celdas Swagelok. Las elevadas resistencias óhmicas internas debidas a la inadecuada geometría de esta celda, además de la tortuosidad que presentan los IG's, fueron los responsables de un mal ciclado, obteniendo un valor máximo de 0,051 mAh para el IG-1MPPyr-1A2-0,75Msal. El resto de los valores para otros IG's (ver figura 9 anexos), mucho más pequeños que este último, muestran lo poco adecuadas que son las celdas Swagelok para el ciclado de baterías. Por último, cabe destacar que, a posteriori del ciclado de IG's, parte del material catódico se había disuelto en el seno del electrolito, pudiendo ser otro de los factores determinantes de las bajas capacidades obtenidas en estos electrolitos (ver ilustración 2, izquierda).

11.2. Concentración de LiTFSI

La sal **LiTFSI** ha sido una constante a lo largo de la práctica. Se ha estudiado la influencia de esta en los diferentes parámetros característicos de los electrolitos y en su desempeño como batería.

Por un lado, las conductividades obtenidas con ambos LI's siguen una tendencia generalmente decreciente con respecto a la concentración de sal (figura 14), probablemente debido a las elevadas viscosidades formadas por la misma. Por otro lado, la facilidad con la que la sal absorbe humedad puede ser la responsable de que se den reacciones de hidrólisis durante el ensayo, justificando la aparición de jorobas de inestabilidad en el rango de 1 – 3 V del ensayo de ventana electroquímica para la muestra de BMPyr TFSI con 5, 10 y 20 % LiTFSI (ver figura 4 de anexos). En muestras de BMPyr TFSI, la presencia de sal reduce la polarización (t_{Li^+} de 0,44, 0,43 y 0,36 para 5, 10 y 20 % LiTFSI; Tabla 2 de anexos) respecto del electrolito sin sal (0,26). Los ensayos de EIS (Nyquist) antes y después (tabla 2 de anexos) muestran una evolución de la parte capacitiva debido a esta polarización. Aun con todos los inconvenientes que pueda conllevar este parámetro, los ensayos GCPL muestran una mejora de la capacidad para MPPyr con 0,75M respecto de 0,25M LiTFSI (figura 10 de anexos). Es posible justificar este comportamiento con las hipótesis de los siguientes autores: JMV-L reporta que una elevada concentración de LiTFSI en MPPyr empeora las propiedades del electrolito. Parecen formarse grupos locales de varios iones TFSI⁻ rodeando el metal (Li) con elevadas fuerzas de enlace, lo que limita apreciablemente la movilidad del sistema (figura 5 de anexos). En contraposición, H. Zhang et al. reportan que en sistemas completos de tipo batería, la concentración de sal juega un papel favorable, ya que permite un desarrollo más compacto de la SEI en el electrodo, limitando así el crecimiento de dendritas y reacciones irreversibles, pudiendo inactivar localmente ciertas zonas y reducir el transporte de litio ^[16] (figura 6 de anexos).

Al contrario que los LI's, los resultados obtenidos con dos IG's (1:1 y 1:2 de A2:LI) mostrados en la figura 13 muestran unas tendencias difusas. Un mal contacto o posibles rupturas del IG (son frágiles y quebradizos) pueden ser las razones por las no se haya encontrado una tendencia clara. Por otra parte, dichos ionogeles, al igual que los LI's, muestran en general buena estabilidad en el rango de 1 – 5 V (figura 11 anexos). Nuevamente, la posibilidad de rupturas en el IG dieron lugar a unos t_{Li^+} bajos (tabla 1 de anexos). El espectro de Nyquist post ensayo (tabla 1 de anexos) muestra una zona de Warburg incoherente, lo que refuerza la idea de que rupturas o malos contactos electrolito-electrodo hayan podido ser las causantes de una mala transferencia de iones.

En definitiva, la conductividad por lo general es un parámetro que se ve reducido conforme se aumente la viscosidad del LI, propiedad directamente proporcional a la concentración de sal disuelta.

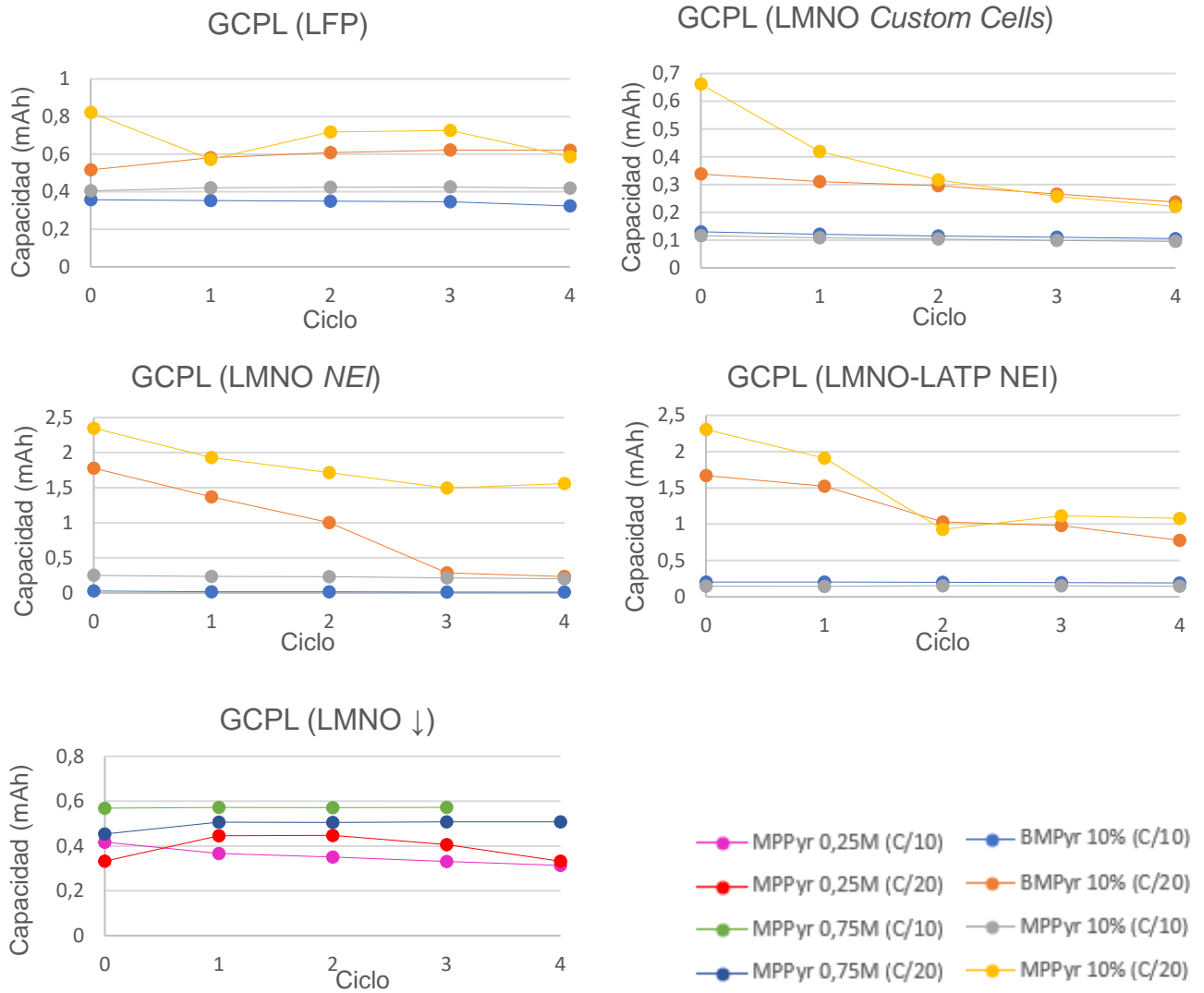


figura 13. Capacidad en función del nº de ciclo para distintos electrolitos a diferentes C_{rate} .

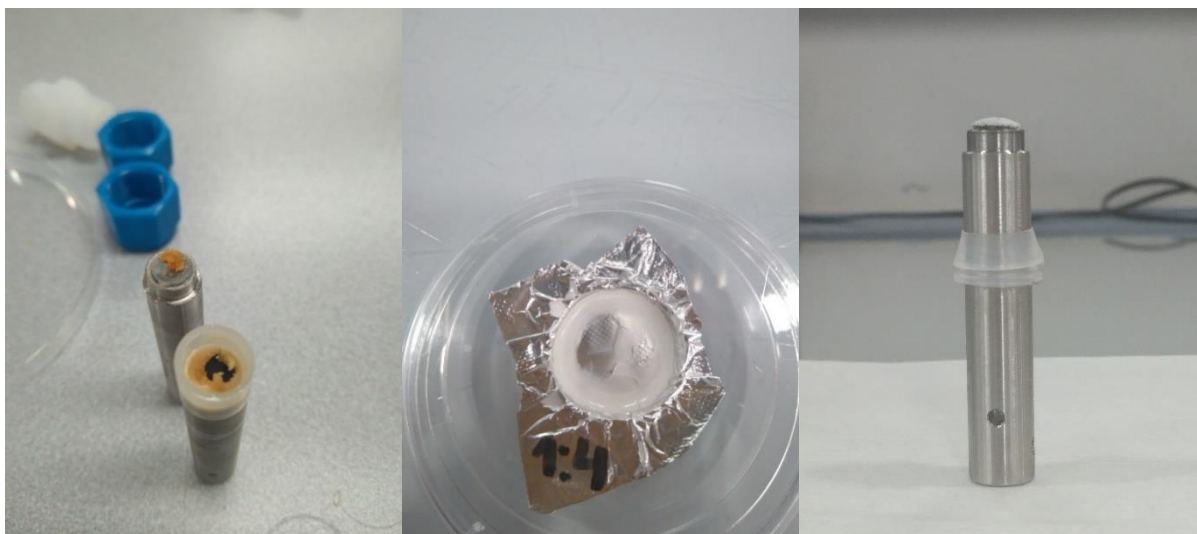


Ilustración 2. A la izquierda: disolución de parte del material catódico en el seno del ionogel. En el centro: afinidad de la zona externa del molde de las pilas botón por la mezcla durante la gelificación del ionogel. A la derecha: formación de espesas capas sobre el litio en contacto con aire.

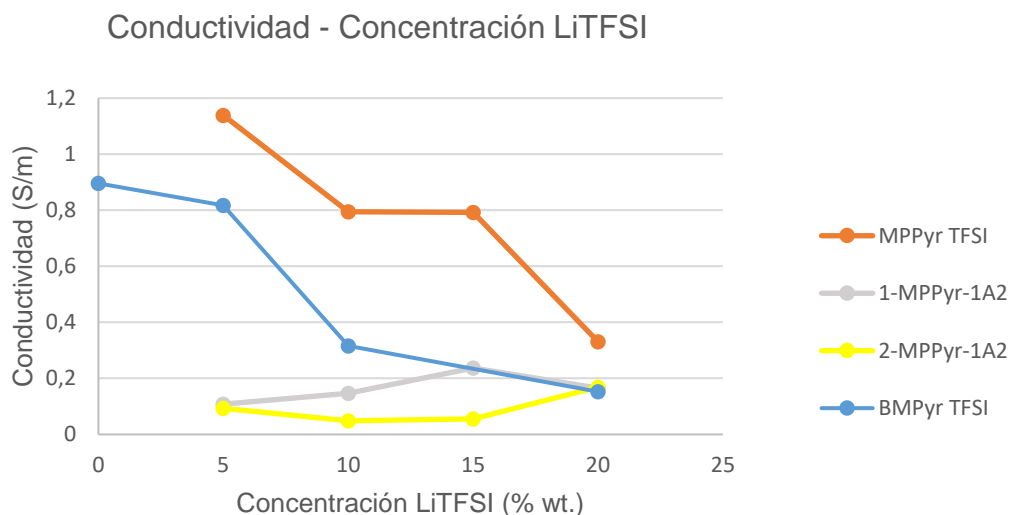


Figura 14. Conductividad vs Concentración de sal. Resultados para 2 electrolitos líquidos (BMPyr TFSI y MPPyr TFSI) y para 2 IG's (1:1 y 1:2, A2:LI)

11.3. Temperatura

Una de las características más apreciadas de los LI's es su elevado punto de ebullición (> 400 °C), de forma que los convierte en unos materiales óptimos para trabajar a temperaturas moderadamente altas. Con el objetivo de comprobar que este efecto se cumple también en IG's, se utilizó un abanico de muestras (ilustración 1) que variaban según su proporción A2:LI para su ensayo termogravimétrico. Los resultados de la TGA muestran (a través de la representación de $dTG(\%)/dt$) dos picos definidos correspondientes a la pérdida del gel y del LI (véase la figura 12 de anexos para una muestra 10:1). En las ratios extremas, estos picos se pueden diferenciar claramente, mientras que, a ratios más bajas, el pico del A2 se solapa con el del LI debido a que las temperaturas a las cuales experimentan la pérdida de peso son parecidas entre sí (aproximadamente 400 °C para el A2 y 450 °C para el LI, ver figura anexos). En cualquier caso, la estructura de todos ellos mantiene una estabilidad hasta temperaturas de 400 °C.

Los resultados obtenidos con los ensayos de conductividad en un rango desde 30-80 °C para varios IG's (ver figuras 2 y 3 anexos) demuestra cómo la viscosidad se ve reducida conforme aumentamos la T^a , provocando simultáneamente un aumento de la conductividad en todos los electrolitos ensayados. Este aumento de la conductividad con la temperatura está a su vez estrechamente relacionado con el incremento de la intensidad medida durante los ensayos de ventana electroquímica (EW) (figura 1 de anexos), la cual, a excepción de este parámetro, mantendrá su grado de estabilidad constante en la práctica totalidad del rango de voltaje.

11.4. Ratio A2:LI

En la preparación del ionogel, la **proporción de gel:LI** utilizado respecto del líquido iónico fue un factor decisivo para la funcionalidad mecánica del electrolito. En función de la ratio elegida se obtuvieron ionogeles con diferentes características: una ratio con gran cantidad de gel formó un ionogel más quebradizo y cristalino, mientras que una mayor cantidad de líquido iónico produjo un ionogel más blando y gelatinoso (ilustración 1). Si se observa desde una escala microestructural, lo que se tiene es un tamaño de poro menor y mayor respectivamente (figura 10). Esto a su vez tiene una repercusión sobre las propiedades electroquímicas del electrolito: el camino a recorrer por los iones dentro de poros pequeños será más tortuoso que en poros de mayor tamaño, lo cual, al fin y al cabo, producirá una resistencia óhmica mayor, contribuyendo a una conductividad menor. Esto es válido siempre y cuando se considere al ionogel como un material bifásico matriz – LI.

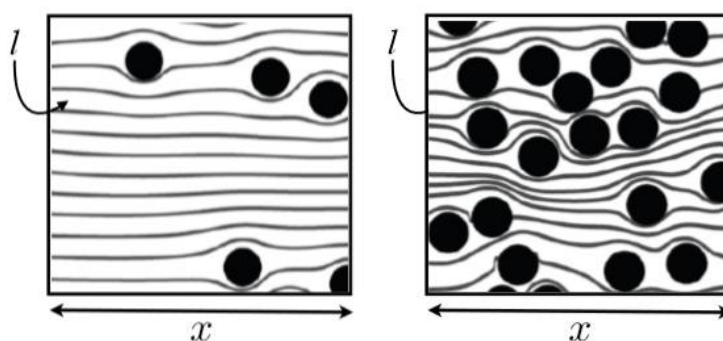


figura 15. Representación gráfica de la tortuosidad presente en sólidos de baja porosidad (izquierda) y alta porosidad (derecha) ^[13]. En analogía a un ionogel, los círculos negros corresponden a la matriz sol-gel y las líneas representan el flujo de iones de Li^+ .

A priori, los resultados obtenidos en las muestras de MPPyr TFSI en proporción 1:1 y 1:2 (A2:LI) son contradictorios: las conductividades obtenidas vía diagrama Bode (tabla) y las intensidades medidas durante el ensayo de ventana electroquímica (tabla) son mayores para el electrolito con mayor cantidad de gel (1:1). Sin embargo, cabe mencionar que para la proporción 1:1 se mojaron intencionadamente los electrodos con LI (MPPyr TFSI) para conseguir una mejora en el contacto superficial con el ionogel, pues se estimaba una elevada resistencia interfacial. Por otro lado, en una comparación más extrema (2:1 y 1:2 con 1M) sí que es posible observar el fenómeno de tortuosidad con mayor claridad (0,0763 y 0,17 Sm^{-1} ; tabla 3 de anexos).

11.5. Geometría de la celda

Durante la práctica se ha hecho uso de dos **tipos de celdas**: Swagelok y pila botón. A priori puede parecer igual la elección de una u otra, pero en realidad es mucho más importante de lo que parece. Dos líquidos iónicos (MPPyr con 5% LiTFSI y BMPyr con 1 M LiTFSI) fueron ensayados en los dos tipos de celdas, con 223 y 199 Ω (SW) y 89 y 44 Ω (PB) (ver figura 13 anexos).

La principal razón de esta disparidad de resultados es debido a la dependencia geométrica de la resistencia eléctrica (3). La maximización de la energía provista en una batería se encuentra en geometrías con un mínimo espesor de recorrido y un máximo área transversal al flujo de iones (figura 16). Estas consideraciones, reforzadas con los resultados obtenidos, determinan que las Swagelok ($l \approx 2$ mm y $D = 8$ mm) contribuyen a una mayor resistencia que las pilas botón ($l \approx 1$ mm y $D = 20$ mm) ante un mismo volumen de electrolito. El diseño de una gran cantidad de pilas y baterías comerciales se fundamenta en este concepto, por ejemplo, las pilas alcalinas tienen una configuración en espiral, con el fin de conseguir una gran área de contacto con el electrolito. Sin embargo, cabe resaltar que espesores demasiado finos pueden poner en riesgo el funcionamiento debido a la cercanía entre cátodo y ánodo, pudiendo crear un cortocircuito. Este fenómeno fue observado durante el GCPL de varios ionogeles que fueron sintetizados sobre el cátodo y ensamblados en PB (figuras 17 y 18 de anexos).

En este sentido, aunque la conductividad sea una propiedad inherente al electrolito, es la resistencia óhmica la que determina el desempeño de la batería.

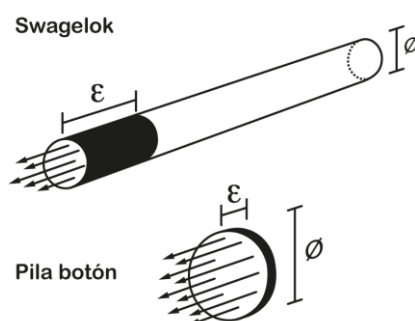


figura 16. Geometría que adopta el electrolito en una celda Swagelok ($D = 8$ mm y $\epsilon \approx 2$ mm) y una pila botón ($D = 20$ mm y $\epsilon \approx 1$ mm).

En **resumen**, los parámetros anteriormente mencionados han sido objeto de estudio constante a lo largo de la práctica.

Por un lado, el análisis del efecto de la temperatura, ratio A2:LI y concentración de LiTFSI, nos ha servido para caracterizar y optimizar estos materiales (no hay que olvidar que el objetivo principal de este documento es el **desarrollo de ionogeles**). Son estos los parámetros que caracterizan al electrolito como el sistema de estudio.

Por otro lado, la geometría de celda y el tipo de cátodo nos sirvieron para comprender que existen otros parámetros ajenos al electrolito que influyen significativamente sobre el rol de la batería como producto final. De este modo, describen el sistema como un todo.

12. Conclusión

Los temas abordados en este documento se han basado principalmente en tratar de encontrar la combinación óptima de componentes (líquido iónico y gel) que den como resultado un material (electrolito) que cumpla con una serie de requisitos demandados típicamente por una batería. Paralelamente, se ha hecho un estudio generalizado sobre algunos componentes alternativos al electrolito (celda y cátodo) que también influyen significativamente en el desempeño de la batería, haciendo hincapié en su relación con el electrolito. Insistimos en que el objetivo inicial y principal es la investigación de ionogeles. Así, a la vista de los resultados obtenidos y el análisis realizado, el ionogel que mejores características fisicoquímicas y electroquímicas presenta tiene una proporción 1:1 de gel:LI, con MPPyr TFSI como líquido iónico y 0,75 M LiTFSI (**IG-1MPPyr-1A2-0,75Msal**).

Como **ventajas**, presenta una elevada conductividad de $0,237 \text{ Sm}^{-1}$ (notablemente superior a la mayoría de los electrolitos sólidos, con conductividades del orden de 10^{-4} Sm^{-1}) una amplia ventana electroquímica estable dentro del rango de 0 – 5 V, así como una elevada resistencia mecánica y buena estabilidad frente a los componentes constituyentes. Por otra parte, la alta temperatura de degradación ($450 \text{ }^{\circ}\text{C}$), además del beneficio que supone ésta sobre las propiedades electroquímicas, adecúa a la perfección el uso de estos materiales en aplicaciones que funcionen a alta temperatura, siendo quizás este su verdadero potencial.

Como **inconvenientes**, el líquido iónico utilizado como base (MPPyr TFSI, con un máximo de 95 mAhg^{-1} con $\text{LMNO} \downarrow$ a C/10) no ha estado a la altura de las características electroquímicas de otros electrolitos líquidos (EC-DMC, 140 mAhg^{-1} con $\text{LMNO} \downarrow$ a C/10) repercutiendo consecuentemente en el bajo desempeño del ionogel, que presenta una baja capacidad (40 mAhg^{-1} medido con $\text{LMNO} \downarrow$, en Swagelok, a C/10 y en su 5º ciclo). El uso de celdas Swagelok ha influido en un empeoramiento de la capacidad obtenida, debido a la caída óhmica por una geometría inadecuada, siendo más apropiado su ensayo en pila botón. Finalmente, aun presentando una alta rigidez y dureza, el electrolito presenta fragilidad ante esfuerzos de compresión.

Cabe resaltar la inexactitud que ha podido surgir durante la medición de la conductividad. La alta sensibilidad de las condiciones de medida (espesor, contacto, tipo de separador, presión de ensamblaje de las PB, etc) pudo ser la responsable de que, una pequeña variación de alguna de ellas provocara un gran cambio en el resultado. Por ejemplo, aunque Singh et al. ^[15] también midieron conductividades de BMPyr TFSI con distintas concentraciones de LiTFSI, sus resultados no tienen nada que ver con los de este documento. A su vez, el método de obtención de la conductividad a partir de la resistencia óhmica es, por otro lado, un método aproximado e inexacto que también puede incidir a error y desviaciones.

A pesar de que los resultados obtenidos no han sido del todo satisfactorios, se ha llegado a la conclusión de que una alta concentración de sal (LiTFSI), así como una relación baja de gel:LI (sin que llegue a influir en la resistencia mecánica del ionogel), son los parámetros más adecuados para la síntesis de un ionogel competitivo. Por otro lado, el problema de las malas propiedades mecánicas procede de la solución de precursores sol-gel, la cual no ha conseguido aportar las propiedades de flexibilidad que tanto se buscaban.

Como posibles soluciones se propone: la determinación de unos precursores y condiciones sol-gel que den como resultado una estructura más apropiada para estas aplicaciones (2) y la investigación de otros líquidos iónicos (3). Por último, recalcamos la necesidad de buscar un cátodo cuya estructura sea la apropiada frente a las elevadas viscosidades del LI.

13. Referencias

- [1] Rand, D.A.J. y Moseley, P.T. (Eds.) (2017). "Lead-Acid Batteries for future Automobiles". Elsevier B.V.
- [2] Kordesch, K. y Tauchter-Mautner, W. (Eds.) (2009). "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources". Elsevier B.V.
- [3] Takamura, T. (Ed.) (2009). "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources". Elsevier B.V.
- [4] Goodenough, John B. y Park, K. (2013). "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*" 135 (4), 1167-76.
- [5] Bouchet, R., Maria, S., Meziane, R., Aboulaich, A., Lienafa, L., Bonnet, J.P., Phan, T.N.T., Bertin, D., Gigmes, D., Devaux, D., et al. (2013). "Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal Batteries". *Nat. Mater.* 12, 454-457.
- [6] Ma, Q., Zhang, H., Zhou, C., Zheng, L., Cheng, P., Nie, J., Feng, W., Hu, Y.-S., Li, H., Huang, X., et al. (2016). "Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a superdelocalized polyanion". *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 2521-2525.
- [7] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., et al. (2011). "A lithium superionic conductor". *Nat. Mater.* 10, 682-686.
- [8] Zhang, X., Liu, T., Zhang, S., Huang, X., Xu, B., Lin, Y., Xu, B., Li, L., Nan, C.W., and Shen, Y. (2017). "Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and Poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes". *J. Am. Chem. Soc.* 139, 13779-13785.
- [9] Li, D., Chen, L., Wang, T., and Fan, L.-Z. (2018). "3D Fiber-network-reinforced bicontinuous composite solid electrolyte for dendrite-free lithium metal Batteries". *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 7069-7078.
- [10] Lin, D., Yuen, P.Y., Liu, W., Liu, N., Dauskardt, R.H., and Cui, Y. (2018). "A silica-aerogel-reinforced composite polymer electrolyte with high ionic conductivity and high modulus". *Adv. Mater.* 30, e1802661.
- [11] Brinker, C. y Scherer, G. (1990). "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Londres, Reino Unido: ACADEMIC PRESS, INC.
- [12] Chen, N., Zhang, H., Li, L., Chen, R., y Guo, S. (2018). "Ionogel Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries: A Review." *Advanced Energy Materials*, 8(12), 6.
- [13] García, Edwin. "Week 3: Tortuosity and Porosity in Battery Materials". Purdue University.
- [14] J. Shim, K. A. Striebel. "The dependence of natural graphite anode performance on electrode density", *Journal of power sources* 2004, 130, 247-253.
- [15] Wongittharom, N., Lee, T.-C., Hsu, C.-H., Ting-Kuo Fey, G., Huang, K.-P., y Chang, J.-K. (2013). "Electrochemical performance of rechargeable Li/LiFePO₄ cells with ionic liquid electrolyte: Effects of Li salt at 25°C and 50°C". *Journal of Power Sources*, 240, 676-682.

[16] Zhang, H., Qu, W., Chen, N., Huang, Y., Li, L., Wu, F., y Chen, R. (2018). "Ionic liquid electrolyte with highly concentrated LiTFSI for lithium metal Batteries". *Electrochimica Acta*, 285, 78-85.

[17] Barnes, H.A.; "A Handbook Of Elementary Rheology"; University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000